

544, 168

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/067606 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 79/00, C08L 85/00, C08K 3/00, 5/057, C08G 77/398, C08L 83/06

(74) 代理人: 宇佐見 忠男 (USAMI, Tadao); 〒467-0035 愛知県名古屋市長区瑞穂区弥富町月見ヶ岡 3 2 番地 1 0 2 号 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000007

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 5 日 (05.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-022454 2003 年 1 月 30 日 (30.01.2003) JP  
特願2003-310797 2003 年 9 月 3 日 (03.09.2003) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鈴鹿富士ゼロックス株式会社 (SUZUKA FUJI XEROX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒519-0393 三重県鈴鹿市伊船町 1 9 0 0 番地 Mie (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 信藤 卓也 (SHINDO, Takuya) [JP/JP]; 〒519-0393 三重県鈴鹿市伊船町 1 9 0 0 番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内 Mie (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-RESISTANT THERMALLY CONDUCTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 耐熱性熱伝導性材料

(57) Abstract: A heat-resistant thermally conductive material which comprises an organic-inorganic hybrid material which is prepared by heating a sol containing an alkoxide of a metal or a semimetal, an organic silicon compound and a good thermally conductive material to allow the sol to gelate. The organic-inorganic hybrid material exhibits excellent releasability and is less susceptible to adhesion of dust, toner or the like and is easy to remove the dust, a toner or the like even when it has been adhered thereto, and the good thermally conductive material imparts good heat radiating property to the organic-inorganic hybrid material, and thus the heat-resistant thermally conductive material is less susceptible to adhesion of a fine powder such as dust or a toner and exhibits good heat radiating property.

(57) 要約: 本発明の課題は、ほこりやトナーのような微粉が付着しにくく、かつ放熱性が良好な耐熱性熱伝導性材料を提供することにある。金属または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物と、良熱伝導材とを含むゾル液を加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリット材料からなる耐熱性熱伝導性材料を提供する。上記有機・無機ハイブリット材料は離型性に優れ、ほこりやトナー等が付着しにくく、また付着しても除去しやすい。そして上記良熱伝導材は上記有機・無機ハイブリット材料に良好な放熱性を付与する。

WO 2004/067606 A1

## 明 細 書

## 耐熱性熱伝導性材料

## 技術分野

- 5       本発明は、有機・無機ハイブリット材料からなる耐熱性熱伝導性材料に関するものである。

## 背景技術

- 10       例えば半導体部品、電子写真用部品等には耐熱性熱伝導性材料が使用される。従来、この種の耐熱性熱伝導性材料としては、耐熱性の面からシリコンゴムに良熱伝導材を充填したものが使用されている（例えば特許文献1～4参照）。

特許文献1      特公平6－71051号公報

特許文献2      特許第2732792号公報

特許文献3      特許第2755903号公報

- 15       特許文献4      特許第2755904号公報

- 20       シリコンゴムを基本とする高熱伝導材料は、フィラーを添加する際に高配合化が困難である。成形体の熱伝導度としては、 $5\text{ w/m}\cdot\text{K}$ が限界で、一般的に $3\text{ w/m}\cdot\text{K}$ である。また、耐熱的にも $180^{\circ}\text{C}$ 以上の環境下での連続使用に課題を残している。ゲル状のものとしては、 $10\text{ w/m}\cdot\text{K}$ 以上の高熱伝導材料も提案されているが、材料強度や耐熱特性に課題を有している。またフィラーを高配合した場合は、シートの硬度が上昇し、部材との密着性が悪化するため、放熱性材料として使用される際には放熱特性が悪化する。このように放熱性材料として用いられるシリコン材料においては、耐熱特性不足によって次世代素子への対応に課題がある上、上記理由による高熱伝導化が実現できていない。特に高熱伝導体によるイン
- 25       スタントON、省エネ化を実現するための耐熱特性を必要とする電子写真印刷装置に用いられる耐熱ローラ（定着ロール）は、フィラーを添加したシリコンゴムを基材としてフッ素樹脂を表層に設けた構造体であるが、フィラー添加量に制約が

あり、高熱伝導度が得られず、ロールが昇温されるまでに長時間を要し、インスタントONにおける課題となっている。

#### 発明の開示

- 5       本発明は上記課題を解決するための手段として、金属または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物と、良熱伝導材とを含むゾル液を加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリット材料からなる耐熱性熱伝導性材料を提供するものである。

10       上記有機ケイ素化合物は片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するオルガノシロキサンであることが望ましい。

      また該有機ケイ素化合物は重量平均分子量400以上の片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するポリオルガノシロキサンであることが望ましい。

15       特に耐熱性を必要とする場合、該有機ケイ素化合物は重量平均分子量15000以上の片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するポリオルガノシロキサンであることが望ましい。

      上記有機・無機ハイブリット材料は上記有機ケイ素化合物の片末端または両末端の金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基と金属または半金属のアルコキシドとの加水分解を伴う縮合反応によって合成されることが望ましい。

20       上記縮合反応は80℃以上に加熱して上記有機ケイ素化合物を低粘度化した状態で行われることが望ましい。

      上記金属アルコキシドの金属は、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、ランタン、セリウム、タンタル、タングステンのうち的一种または二種以上の金属であることが望ましい。

      該有機・無機ハイブリット材料には良熱伝導材が混合されていることが望ましい。

該良熱伝導材は一種または二種以上の金属および／または金属酸化物および／または金属窒化物および／または金属炭化物の微粒子であることが望ましい。

#### 作用

上記有機・無機ハイブリットからなる耐熱性熱伝導性材料は上記有機・無機ハイブリットの熱伝導性を向上せしめ、放熱性を付与するが、特に窒化ホウ素等のセラミック微粒子を添加すると、放熱性に優れた材料が得られる。

本発明を以下に詳細に説明する。

#### 発明の効果

本発明の耐熱性熱伝導性材料にあつては、高熱伝導性フィラーを高配合した耐熱性導電部材を提供することが可能となる。該部材は低硬度で200℃以上の高い耐熱性を保有する。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、ICパッケージの放熱装置の断面図を示すものである。

#### 符号の説明

4 放熱被膜

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の耐熱性熱伝導性材料は、金属または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物と、良熱伝導材とを含むゾル液を加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリット材料からなる。

(金属または半金属のアルコキシド)

本発明で使用される金属または半金属アルコキシドの金属または半金属の種類としては、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、ランタン、

セリウム、カドミウム、タンタル、タングステン等のアルコキシドを形成し得る金属または半金属が挙げられるが、特に望ましい金属はチタン、ジルコニウム、ケイ素である。

またアルコキシドの種類としては特に限定されることなく、例えばメトキシド、  
5 エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。

上記金属または半金属アルコキシドはアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル等のアセト酢酸エステル等の化学修飾剤によって化学修飾されることが望ましい。

(有機ケイ素化合物)

10 本発明の有機ケイ素化合物としては、例えば、ジアルキルジアルコキシシラン、望ましくは片末端または両末端シラノールポリジメチルシロキサンのような、片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するポリオルガノシロキサン等を使用することが出来る。

該ジアルキルジアルコキシシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、  
15 ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジプロピルジブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニル  
20 ジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン等が挙げられる。

上記ポリオルガノシロキサンは、一般に重量平均分子量が400～80000の範囲にあるものが使用されるが、耐熱性の点からみて重量平均分子量は15000以上であるものが好ましい。

成形された有機・無機ハイブリットの使用状況が200℃以下の低温条件下では、  
25 重量平均分子量が400～15000の範囲にあるにあるポリオルガノシロキサンを使用することが望ましい。また、200℃以上の高温条件下では、重量平均分子量が15000～80000のポリオルガノシロキサンを使用することが望ま

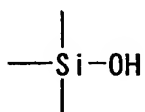
しい。該オルガノシロキサンの重量平均分子量が15000を超えると、高粘度となり合成が困難となるため、溶剤により希釈等する必要がある。

該オルガノシロキサンの重量平均分子量が80000以上であると、ゾル液の粘度が高くなり過ぎて作業性が悪くなる。また該オルガノシロキサンの重量平均分子量

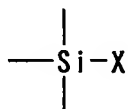
5 が15000以下であると、得られる有機・無機ハイブリット材料の耐熱性が劣る。

該ポリオルガノシロキサンの片末端または両末端に存する金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基とは、例えば以下に示される官能基（化学式1～化学式13）である。なお化学式のRおよびR'は、メチレン、アルキレン、アルキルを示す。

10 (化1)



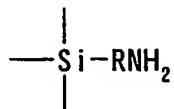
(化2)



但し、X=—OCH<sub>3</sub>、—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>等のアルコキシル基、

15 —Cl、Br等のハロゲン原子

(化3)

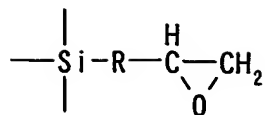


(化4)

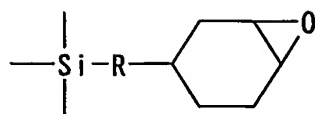


6

(化5)

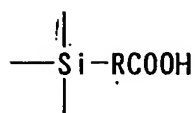


(化6)

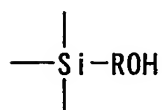


5

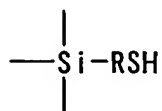
(化7)



(化8)

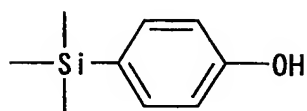


(化9)

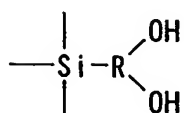


10

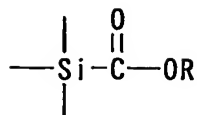
(化10)



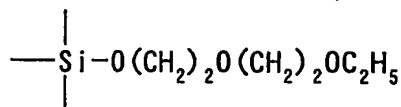
(化11)



(化12)



(化13)



- 5       このような官能基を有するポリオルガノシロキサンは、金属または半金属アルコキシドと円滑に反応し易い。

(良熱伝導材)

- 10       本発明で使用される良熱伝導材としては、例えば、銅、アルミニウム、銀、ステンレス等の金属粉、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化セリウム等の金属酸化物粉、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化クロム、窒化ケイ素、窒化タングステン、窒化マグネシウム、窒化モリブデン、窒化リチウム等の金属窒化物、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化タンタル、炭化チタン、炭化鉄、炭化ホウ素等の金属炭化物等の微粒子があり、通常粒度は0.1 μm～30 μm程度である。

- 15       (有機・無機ハイブリット材料の製造)

本発明の有機・無機ハイブリット材料は、上記有機ケイ素化合物の片末端または両末端の金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基と金属または半金属のアルコキシドとの加水分解を伴う縮合反応によって合成される。該縮合反応は80℃以上に加熱して上記ケイ素化合物を低粘度化した状態で行われる。

- 20       有機・無機ハイブリット材料を製造するには、まず、所望の金属または半金属のアルコキシドの加水分解物と、上記有機ケイ素化合物等の有機成分とを反応させ、有機・無機ハイブリットゾル液を調製する。該有機成分は、加水分解前のアルコキシドに対して配合してもよいし、加水分解したアルコキシドに対して配合してもよ



い。

具体的には、上記有機ケイ素化合物の溶液中に上記金属または半金属アルコキシドあるいは所望なれば上記化学修飾剤によって修飾された金属または半金属アルコキシドを滴下する。

- 5       上記有機ケイ素化合物溶液に使用する溶液としては、例えばメタノール、エタノール等の各種アルコールの他、アセトン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン等が一般的に使用される。

- なお上記有機ケイ素化合物溶液は、過剰に存在する水分や低分子量成分を除去するために加熱・蒸留処理することが望ましい。水分除去を行えば、有機ケイ素化合物溶液中に金属または半金属アルコキシドを添加した場合、該金属または半金属アルコキシドの残存水分による加水分解が防止出来、金属または半金属アルコキシドの滴下速度を早めて有機・無機ハイブリット材料の合成を短時間に行うことが出来、また低分子量成分残存による有機・無機ハイブリット材料のべたつき、機械的強度の劣化等の不具合を効果的に解消することが出来る。
- 10

- 15       上記有機ケイ素化合物溶液は塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸等を添加して酸処理されることが望ましい。該酸は、通常、有機ケイ素化合物溶液のpHが4～7の範囲になるように有機ケイ素化合物溶液に添加される。

- 有機ケイ素化合物溶液に加えられる金属アルコキシドを化学修飾剤によって化学修飾する場合、該化学修飾剤は金属アルコキシド1モルに対して1.5モル以下の量、望ましくは0.5モル以上の量で使用される。
- 20

- 上記金属または半金属アルコキシドの上記有機ケイ素化合物に対する添加量は、通常モル比で1:0.1～1:10の範囲とする。また該金属または半金属アルコキシドに対して該有機ケイ素化合物は80体積%程度であることが望ましい。上記比率よりも金属または半金属成分が多いと該金属または半金属成分が粒塊を形成して、得られる有機・無機ハイブリット材料にうねりや気孔が形成され、また有機ケイ素化合物が多いと無機成分によるシナジー効果が現れず、有機成分の特性に近づく。
- 25

上記有機・無機ハイブリットゾル液には、上記良熱伝導性材が添加されても良い。該良熱伝導材の添加量は、通常、有機・無機ハイブリットに対して0.5〜90質量%程度である。本発明の有機・無機ハイブリットゾル液は、フィラー分散性に優れるので、容易に該良熱伝導性材を均一に分散させることが出来る。

- 5    また上記良熱伝導材のうち数 $\mu$ m程度の粒子径を持つ微小粒子は、増粘剤としても作用するので、該ゾル液を増粘し、かつチクソトロピックな粘度特性を与える。従って、厚い塗膜を容易に形成することが出来る。

なお上記有機・無機ハイブリットゾル液には、該良熱伝導材以外に、所望により、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、粘度調節剤等の充填剤を添加してもよい。

- 10    以上のようにして得られる有機・無機ハイブリットゾル液は、白濁化することなく、かつポットライフの長いゾル液となる。

上記有機・無機ハイブリットゾル液から有機・無機ハイブリットを製造するには、通常基材上に該ゾル液を塗布し加熱ゲル化せしめる。

- 15    該ゾル液は、注型成形、押出成形等によって形状化され、一定の雰囲気下にて焼成される。また芯型や基材となる部材表面に塗布され、加熱ゲル化することによって芯型や基材表面に所定形状の有機・無機ハイブリットを形成しうる。なお加熱条件は、通常60℃〜450℃、20秒〜8時間行われる。

(耐熱性熱伝導性材料)

- 20    本発明の耐熱性熱伝導材料は、上記有機・無機ハイブリット材料からなるものである。本発明の耐熱性熱伝導性材料は、耐熱性、導電性、弾性、密着性に優れる。

以下に本発明を更に具体的に説明するための実施例を記載する。

[実施例]

(実施例1)

- 25    両末端シラノールフェニルポリジメチルシロキサン (GE 東芝シリコーン YF3804 MW=3000) 0.5 モル、無水エタノール2.5モルの溶液に塩酸0.08モルを添加してA液とした。該A液のpHは5であった。

チタンイソプロポキシド1.0モル、酢酸エチル1.5モルを窒素雰囲気下に

て混合し化学修飾した後、上記A液を攪拌しつつB液を流下させゾル液を調製した。

上記ゾルを金属板上にディップコートによって着膜し、80℃で1時間予備焼成した後、250℃まで2時間で昇温させた。これにより、厚さ100μmの耐熱絶縁膜を得た。

- 5        このものの電気特性を評価したところ、室温時には体積抵抗値で $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、200℃では $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ と高温でも絶縁性の低下は起こらなかった。

(実施例2)

ジメチルエトキシシラン0.8モル、無水エタノール2.5モルの溶液に塩酸0.08モルを添加してA液とした。該A液のpHは5であった。

- 10        Siエトキシド0.5モル、イソプロポキシド0.5モル無水エタノール4モルの溶液を調製しB液とした。

上記A液を攪拌しつつB液を流下させゾル液を調製した。得られたゾル液に粒径0.5~20μmのアルミナを添加した。アルミナ添加量は該ゾル液に含まれる有機・無機ハイブリットに対して85質量%とした。

- 15        上記ゾルをPFAシャーレに注入し、150℃で3時間予備焼成した後、250℃まで昇温させた。これにより、厚さ0.2mmの耐熱性シートを得た。

このシートの基礎特性を評価したところ、接触角で $110^\circ$ 、熱伝導度で $3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ を得た。TG-DTAによる耐熱特性は330℃であった。

(比較例1)

- 20        2液硬化のシリコーンゴムを金属板上にドクターブレードにてコートし、連続炉にてパーオキサイド架橋を行ない、二次加硫の後0.3mm厚の絶縁膜を作製した。このものの絶縁特性を評価したところ、200℃にて $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下まで低下し、高温時での絶縁特性に問題を生じた。

- 25        シリコーンゴム原料に上記アルミナを添加し、3本ロールを用いて混練した。得られたゴム原料を、Tダイを用いて押出しシート成形体を得た。このシートを連続炉にてパーオキサイド架橋を行ない、二次加硫の後熱伝導シートを作製した。なおアルミナは75質量%しか添加できなかった。

この被膜は熱伝導度で $1.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ で、耐熱特性も $180^\circ\text{C}$ と実施例1のシートよりも放熱性に劣る。

(実施例3)

両末端シラノールポリジメチルシロキサン（重量平均分子量6000、GE東芝シリコーン製）0.35モル無水エタノール2.0モル溶液に、更に塩酸0.03モルを添加し、加熱攪拌して、水分および低分子量成分を除去しつつ両末端シラノールポリジメチルシロキサン溶液を調製した。溶液のpHは5であった。

一方、チタンテトライソプロポキシド1モルとアセト酢酸エチル0.5モルとを窒素雰囲気下で反応させて、アセト酢酸エチルで化学修飾されチタンテトライソプロポキシドを調製し、該チタンテトライソプロポキシドを上記両末端シラノールポリジメチルシロキサン溶液に流下し、攪拌してゾル液を調製した。上記ゾル液に平均粒径 $3 \mu\text{m}$ の窒化ホウ素粉末を添加した。添加量は該ゾル液中の有機・無機ハイブリットに対して80質量%とした。

得られた窒化ホウ素混合ハイブリットを、ディスペンサーコートによって金属ロール表面に厚さ $0.6 \text{ mm}$ で着膜した。このロールを空気雰囲気下、 $80^\circ\text{C}$ で30分、 $180^\circ\text{C}$ で2時間、 $200^\circ\text{C}$ で30分加熱し、 $0.6 \text{ mm}$ の有機-無機ハイブリット被膜が形成された定着ロールを得た。

得られた定着ロールの性能を評価した結果、接触角で $112^\circ$ の高い撥水性を示し、表面粗さ $R_z = 0.1 \mu\text{m}$ 平滑特性を示した。また耐熱特性としては $200^\circ\text{C}$ 、500時間でも機械的特性は変化しなかった。このロールを用いた定着ユニットでの印画評価を行なったところ、良好な画質が得られた。また所定温度までの昇温時間は2/3に低減された。

(比較例2)

シリコーンゴムにアルミナ等を添加し、フローコーターを用いて金属ロール表面に厚さ $0.6 \text{ mm}$ に着膜させ、 $180^\circ\text{C}$ で成形し、二次加硫を経てシリコーンゴムロールを作製した。このロールにPFAチューブを被せ定着ロールを得た。

このロールは現状の定着特性を満たしていたが、PFA表層の硬さによる高画

質化への課題がある上、熱伝導性が悪く、昇温時間は実施例 3 より劣っていた。

(実施例 4)

図 1 に I C パッケージの放熱装置の一実施例を示す。上記放熱装置(1) はプリント配線基板(2) と該プリント配線基板(2) 上に設置されるセントラル・プロセッシング・ユニット(C P U)(3) と、該 C P U(3) 上面に形成される放熱被膜(4) と、  
5 該放熱被膜(4) 上面に載置される放熱板(5) とからなり、該 C P U(3) と放熱被膜(4) とは基板(2) と放熱板(5) 間にボルト(6) 、ナット(7) によって挟圧されている。

実施例 3 において合成したゲルに、アルミナを 8 0 質量%添加し、プロペラ攪拌機を用いて混練した。そのゲルを放熱板(5)の下面(C P U(3)と接する面)にスクリーン印刷によって着膜し、実施例 3 の焼成条件で厚さ 0. 1 mm に成膜した。  
10

上記放熱装置(1) は良好な放熱効果を有し、蓄熱量が少なく耐久性に富む。また低硬度で適度なタック性を示しており、密着性に富むことから良好な放熱材となり得る。

(実施例 5)

両末端シラノールポリジメチルシロキサン(XF3905、重量平均分子量 2 0 0 0 0) 0. 3 5 mol を 8 0 ℃ で加熱処理して、各々のジメチルシロキサン溶液を調製した。一方、チタンテトライソブトキシド 1 mol とアセト酢酸エチル 0. 5 mol とを窒素雰囲気下で反応させて、アセト酢酸エチルで化学修飾されたチタンテトライソブトキシドを調製した。上記ジメチルシロキサン溶液に、化学修飾されたチタンテトライソブトキシドを滴下、混合してゾル液を調製した。  
15 20

このゾル液に、窒化ホウ素(S P - 2、電気化学工業(株)製)を 2 0 質量%、酸化ケイ素(R 9 7 2、R 2 0 0、R X 2 0 0、R 5 0、日本アエロジル(株)製)を 3 質量%添加し、プロペラ攪拌機によって混合した。

混合後、真空脱法し、その後ゾル液をポリテトラフルオロエチレン型に流し込み、  
25 1 2 0 ℃ × 4 時間、2 0 0 ℃ × 4 時間、2 7 5 ℃ × 3 0 分の条件で焼成して熱伝導性シートを得た。該シートの厚みは 0. 6 mm であった。得られたシートの弾性率および引張り強さを測定した。結果は表 1 に示した。

(表 1)

熱伝導性シート		1	2	3	4
窒化ホウ素	SP-2	20wt%	20wt%	20wt%	20wt%
二酸化ケイ素	R972	6wt%			
	R200		6wt%		
	RX200			6wt%	
	R50				6wt%
弾性率(N/mm <sup>2</sup> )		2.00	2.76	1.93	1.61
引張強さ(N/mm <sup>2</sup> )		3.04	2.67	1.78	2.80

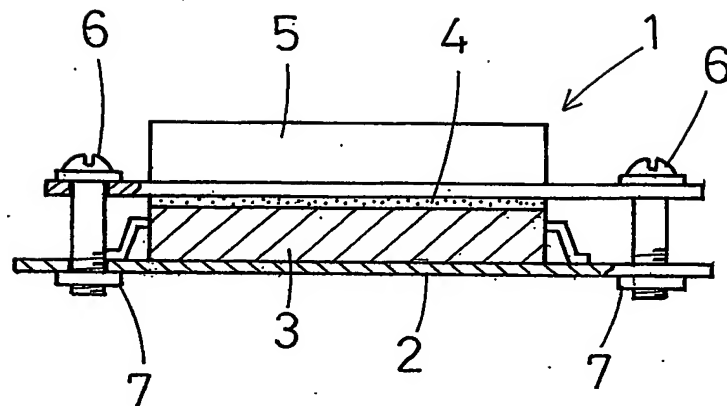
## 産業上の利用可能性

本発明の有機・無機ハイブリット材料からなる耐熱性熱伝導性材料は、特に電  
5 子写真印刷装置で用いる耐熱ローラー、電気部材である耐熱性熱伝導部材、放熱材  
料等に応用される。

## 請 求 の 範 囲

1. 金属または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物と、良熱伝導材とを含むゾル液を加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリッド材料からなることを特徴とする耐熱性熱伝導性材料
- 5 2. 上記有機ケイ素化合物は片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するオルガノシロキサンである請求項1に記載の耐熱性熱伝導性材料
3. 該有機ケイ素化合物は重量平均分子量400～15000の片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するポリオル  
10 ガノシロキサンである請求項1または請求項2に記載の耐熱性熱伝導性材料
4. 該有機ケイ素化合物は重量平均分子量15000以上の片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するポリオルガノシロキサンである請求項1または請求項2に記載の耐熱性熱伝導性材料
5. 上記有機・無機ハイブリッド材料は上記有機ケイ素化合物の片末端または両末端の金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基と金属または半金  
15 属のアルコキシドとの加水分解を伴う縮合反応によって合成される請求項1～請求項4に記載の耐熱性熱伝導性材料
6. 上記金属アルコキシドの金属は、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、イットリウム、ジ  
20 ルコニウム、ニオブ、ランタン、セリウム、カドミウム、タンタル、タングステンのうちの一種または二種以上の金属である請求項1～請求項5に記載の耐熱性熱伝導性材料
7. 該良熱伝導材は一種または二種以上の金属および／または金属酸化物および／または金属窒化物および／または金属炭化物の微粒子である請求項1に記載  
25 の耐熱性熱伝導性材料

第1図





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000007

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G79/00, C08L85/00, C08K3/00, C08K5/057, C08G77/398,  
C08L83/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G79/00, C08L85/00, C08K3/00, C08K5/057, C08G77/398,  
C08L83/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-245490 A (Nippon Steel Corp.), 14 September, 1998 (14.09.98), Claims; Par. Nos. [0009], [0016] (Family: none)	1-3, 5-7
X	JP 2000-38508 A (GE Toshiba Silicones Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Claims; Par. Nos. [0002], [0008], [0016] to [0022], [0029] (Family: none)	1-2, 4-7
X	JP 7-278311 A (Nippon Steel Corp.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	1-2, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
03 March, 2004 (03.03.04)

Date of mailing of the international search report  
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/000007

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-81176 A (Yoshio ICHIKAWA), 12 April, 1988 (12.04.88), Claims; page 2, lower left column, lines 2 to 9; page 4, lower left column, line 17 to page 5, lower left column, line 9 (Family: none)	1-2, 5-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G79/00、C08L85/00、C08K3/00、C08K5/057、  
C08G77/398、C08L83/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G79/00、C08L85/00、C08K3/00、C08K5/057、  
C08G77/398、C08L83/06

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-245490 A (新日本製鐵株式会社) 1998.09.14, 特許請求の範囲、【0009】段落、【0016】段落 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
X	JP 2000-38508 A (ジーイー東芝シリコン株式会社) 2000.02.08, 特許請求の範囲、【0002】段落、【0008】段落、【0016】～【0022】段落、【0029】段落 (ファミリーなし)	1-2, 4-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.03.2004

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 7-278311 A (新日本製鐵株式会社) 1995. 10. 24, 特許請求の範囲、【0004】段落 (ファミリーなし)	1-2, 5-7
X	J P 63-81176 A (市川好男) 1988. 04. 1 2, 特許請求の範囲、第2頁左下欄第2行から第9行、第4頁左下 欄第17行から第5頁左下欄第9行 (ファミリーなし)	1-2, 5-7